

PHOTOSENSITIVE COMPOSITION

Patent Number: JP3172849
Publication date: 1991-07-26
Inventor(s): NISHIOKA AKIRA
Applicant(s):: FUJI PHOTO FILM CO LTD
Requested Patent: JP3172849
Application Number: JP19890312756 19891201
Priority Number(s):
IPC Classification: G03F7/004 ; G03F7/016
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To enhance uniformity in film thickness distribution and ink receptivity by incorporating a specified fluorinated surfactant in a photosensitive composition.

CONSTITUTION: The fluorinated surfactant contained in the photosensitive composition is the copolymer of acrylate or methacrylate possessing a fluoroaliphatic group having ≥ 3 terminal fluorinated carbon atoms and having 3 - 20C and ≥ 40 wt.% F; polyoxyalkylene-acrylate or -methacrylate; and acrylate or methacrylate having a 10 - 22C hydrocarbon group each in a monomer weight proportion based on the copolymer of 10 - 50wt.% : 10 - 50wt.% : 40 - 70wt.%, thus permitting the obtained photosensitive layer to be free of nonuniformity of the film thickness and uniformized in the performance as a printing plate and enhanced in ink receptivity.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-172849

⑬ Int. Cl. 5

G 03 F 7/004
7/016

識別記号

504

庁内整理番号

7124-2H
9019-2H

⑭ 公開 平成3年(1991)7月26日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全12頁)

⑮ 発明の名称 感光性組成物

⑯ 特 願 平1-312756

⑯ 出 願 平1(1989)12月1日

⑰ 発明者 西岡 明 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

⑯ 出願人 富士写真フィルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社

⑰ 代理人 弁理士 中村 稔 外8名

明細書

である請求項1記載の感光性組成物。

1. 発明の名称 感光性組成物

2. 特許請求の範囲

(1) フッ素系界面活性剤を含有する感光性組成物

において、該フッ素系界面活性剤が、

(i) 3~20の炭素原子を有しつつ40重量%以上のフッ素を含有し、末端の少くとも3つの炭素原子が十分にフッ素化されているフルオロ脂肪族基 (Rf基) を含有するアクリレート又はメタクリレートと、

(ii) ポリ(オキシアルキレン)アクリレート又はメタクリレートと、

(iii) 10~22の炭素原子からなる炭化水素基 (RH基) を含有するアクリレート又はメタクリレートと、

の共重合体であり、各モノマー単位が該共重合体の重量に基づいて (i) 10~50重量%、(ii) 10~50重量%及び (iii) 40~70重量%であることを特徴とする感光性組成物。

(2) 該共重合体の分子量が2,500~100,000

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はフッ素系界面活性剤を含有する感光性組成物に関し、特に感光性組成物をフッ素系界面活性剤と共に有機溶媒中に溶解又は分散させ支持体上に塗布乾燥することによって均一な膜厚を得ると共にインキ受容性を向上することのできる感光性組成物に関する。

〔従来の技術及びその解決すべき課題〕

感光性組成物は、一般に適当な表面処理を施したアルミニウム、紙あるいはプラスチック、 SiO_2 、 $/ \text{Siウエハー}$ などの支持体の表面に、有機溶媒中に溶解又は分散したもの塗布し、乾燥して使用される。この感光性組成物を塗布し乾燥する際、支持体上に均一な感光層を設けることが感光性組成物の性能を発揮するために重要な事柄である。

本発明者等は上述の目的を達成するために、特開昭62-1270950号及び特開昭62-226143号の各明細書に記載されているように、塗布する感光性組成物中に特定のフッ素系界

面活性剤を含有させることにより、乾燥過程において生じる膜厚分布の不均一を解消し得ることを見出している。しかしながら、これら技術により、不均一性は改善されるものの、必ずしも十分とは言えず、またインキ受容性も十分とはいえないなど課題が残っていた。

従って、本発明は更に膜厚分布の均一性及びインキ受容性の改善された感光性組成物を提供することを目的とする。

本発明者等は上記目的を達成するため、更にフッ素系界面活性剤について鋭意研究を重ねた結果、塗布する感光性組成物中に特定のフッ素系界面活性剤を含有させることにより、乾燥過程において生じる膜厚分布の不均一を更に解消し得ると共にインキ受容性を向上できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は特定のフッ素系界面活性剤を含有する感光性組成物において、該フッ素系界面活性剤が(i) 3~20の炭素原子を有しあつ40重量%以上のフッ素を含有し、末端の少くとも3つの炭素原子が十分にフッ素化

されているフルオロ脂肪族基(Rf 基)を含有するアクリレート又は Rf 基を含有するメタクリレートと、(ii)ポリ(オキシアルキレン)アクリレート又はポリ(オキシアルキレン)メタクリレートと、(iii)10~22の炭素原子からなる炭化水素基(RH 基)を含有するアクリレート又は RH 基を含有するメタクリレートとの共重合体であり、各モノマー単位が該共重合体の重量に基づいて、(i)10~50重量%、(ii)10~50重量%及び(iii)40~70重量%であることを特徴とする感光性組成物に関する。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明に使用されるフッ素系界面活性剤は(i)3~20の炭素原子を有しあつ40重量%以上のフッ素を含有し、末端の少くとも3つの十分にフッ素化された炭素原子を有するフルオロ脂肪族基(以下、 Rf 基という)を含有するアクリレート又はメタクリレートと、(ii)ポリ(オキシアルキレン)アクリレート又はメタクリレートと、(iii)10~22の炭素原子からなる炭化水素基(RH

基)を含有するアクリレート又はメタクリレートと、の共重合体であり、各モノマー単位が該共重合体の重量に基づいて、(i)10~50重量%、(ii)10~50重量%、及び(iii)40~70重量%であることを特徴とする。

フルオロ脂肪族基 Rf は飽和されかつ一般に一価の脂肪族基である。これは直鎖、分枝鎖及び十分に大きい場合には環式又はこれらの組み合せ(例えばアルキルシクロ脂肪族基)である。フルオロ脂肪族骨格鎖は炭素原子にのみ結合した連鎖の酸素及び/又は3価の窒素へテロ原子を含むことができ、このテロ原子はフルオロ炭素基間に安定な結合を与えかつ Rf 基の不活性特性を妨害しない。 Rf 基は、十分な効果を発揮するためには、3~20、好ましくは6~12の炭素原子を有し、かつ40重量%以上好ましくは50重量%以上の、炭素原子に結合したフッ素を有するものである。 Rf 基の末端の少くとも3つの炭素原子は十分にフッ素化されている。 Rf 基の末端は例えば、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ であり、好適な Rf 基は、

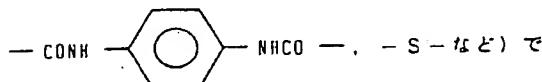
CnF_{2n-1} (n は 3 以上の整数) のように実質上完全に、又は十分にフッ素化されたアルキル基である。

Rf 基のフッ素含有量が 40 重量%未満では本発明の目的が十分に達成されない。フッ素原子は Rf 基の末端に局在化している方が効果が大きい。Rf 基の炭素原子数が 2 以下でも、フッ素含有率を高くすることはできるが、フッ素原子の総量が不十分となり、効果が弱い。炭素原子数が 2 以下の十分にフッ素化された Rf 基含有モノマーの、共重合体に対する比率を高くすることによって共重合体中のフッ素含有率を高くしても、フッ素原子が局在化していないため、十分な効果が得られない。

一方、Rf 基の炭素原子数が 21 以上では、フッ素含有量が高いと得られた共重合体の溶剤に対する溶解性が低くなり、またフッ素含有量が低いと、フッ素原子の局在化が十分でなくなり、十分な効果が得られない。

共重合体中の可溶化部分はポリ(オキシアルキレン)基、(OR')_nであって、R'は2~4の炭

素原子を有するアルキレン基、例えば $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、又は $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ であることが好ましい。前記ポリ(オキシアルキレン)基中のオキシアルキレン単位はポリ(オキシプロピレン)におけるように同一であってもよく、又は互いに異なる2種以上のオキシアルキレンが不規則に分布されたものであってもよく、直鎖又は分枝のオキシプロピレン及びオキシエチレン単位であったり、又は、直鎖又は分枝のオキシプロピレン単位のブロック及びオキシエチレン単位のブロックのように存在するものであってもよい。このポリ(オキシアルキレン)鎖は1以上の連鎖結合(例えば、



仲介され、又は含むことができる。連鎖の結合が3つ以上の原子価を有する場合には、これは分枝のオキシアルキレン単位を得るための手段を提供する。この共重合体を感光性組成物に添加する場

もよい。

本発明に使用される上記共重合体は、例えば、フルオロ脂肪族基含有アクリレート又はメタクリレートと、ポリ(オキシアルキレン)アクリレート又はメタクリレート、例えばモノアクリレート又はジアクリレートと、10~22の炭素原子からなる炭化水素基含有アクリレート又はメタクリレート又はその混合物との遊離基開始共重合によって製造できる。ポリアクリレートオリゴマーの分子量は、開始剤の濃度と活性度、単量体の濃度及び重合反応温度を調節することによって、更に連鎖移動剤、例えばチオール、例えばヒオオクチルメルカプタンを添加することによって調整できる。一例として、フルオロ脂肪族基含有アクリレート、 $R^{\prime}-R^{\prime \prime}-O-C(=CH_2)$ (ここで R^{\prime} は、例えばスルホンアミドアルキレン、カルボンアミドアルキレン、又はアルキレンである)、例えば $C_6F_5SO_2N(C_6H_5)CH_2CH_2O_2CCH=CH_2$ と、ポリ(オキシアルキレン)モノアクリレート、 $CH_2=CHC(O)(OR')_2OCH_3$ と、10~22の炭素原

合に、所望の溶解度を得るために、ポリ(オキシアルキレン)基の分子量は250~2500が適当である。

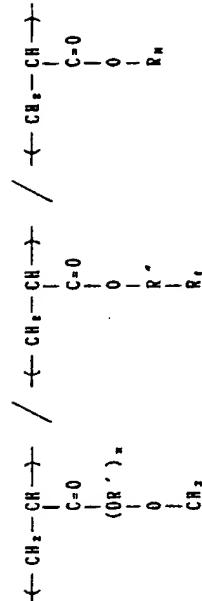
共重合体中のインキ受容性向上化部分は、10
 ~22の炭素原子からなる炭化水素基(RH基)
 である。RH基としては、直鎖又は分枝の脂肪族
 炭化水素基又は環式炭化水素基であり、これらは
 鮎和化合物でも不鮎和化合物でも良く、更に脂肪
 族基と環式炭化水素基との組み合せ(例えば、ア
 ルキル置換フェニル基: C_6H_5-  など)

ルキル置換フェニル基: C_6H_5- など

でも良い。RH 基の炭素原子数が 9 以下ではインキ受容性向上化の効果が弱く、一方、23 以上では共重合体の溶剤に対する溶解性が低くなる。この RH 基はアクリル酸又はメタクリル酸と直接エステル結合によって結合されていても、1 つ以上の連鎖結合（例えば、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、

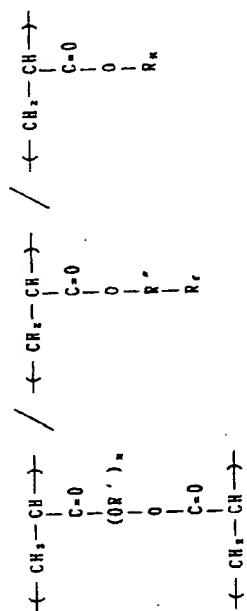
-CONH-、-CONH₂、-NHCO-、-O-、-S-など)で仲介され、又はこれを含んでい

子からなる炭化水素基含有アクリレート、
 $RH-O-C-CH=CH_2$ とを共重合させると下記の繰返し
 単位を有する共重合体が得られる。



上記フルオロ脂肪族基含有アクリレートは米国
 特許第 2,803,615号、同第 2,642,416号、同第
 2,826,564号、同第 3,102,103号、同第 3,282,905
 号及び同第 3,304,278号の各明細書に記載されて
 いる。上記共重合体の製造に使用されるポリ(オ
 キシアルキレン)アクリレート及びこの目的のた
 めに有用な他のアクリレートは、市販のヒドロキ
 シポリ(オキシアルキレン)材料、例えば商品名
 "フルロニック" [Pluronic(旭電化工業製)]、
 "アデカポリエーチル" (旭電化工業製)、"カル
 ボワックス" [Carbowax (グリコ・プロダクツ)
 (Glyco Products) Co. 製]、"トリトン"
 [Triton (ローム・アンド・ハース (Rohm and
 Haas) Co. 製)] 及び P.E.G. (第一工業製薬製)
 として販売れているものを公知の方法でアクリル
 酸、メタクリル酸、アクリルクロリド又は無水ア
 クリル酸と反応させることによって製造できる。
 別に、公知の方法で製造したポリ(オキシアルキ
 レン)ジアクリレート、
 $CH_2=CHCO_2(R')_nCOCH=CH_2$ 、例えば

$CH_2=CHCO_2(C_2H_5O)_n(C_2H_5O)_m(C_2H_5O)_pCOCH=CH_2$
 を前記のフルオロ脂肪族基含有アクリレートと共
 重合させると、下記の繰返し単位を有するポリア
 クリレート共重合体が得られる。



(ii) ポリ(オキシアルキレン)アクリレート又はメタクリレートと、(iii) 10~20の炭素原子からなる炭化水素基含有アクリレート又はメタクリレートとの共重合体であって、各モノマー単位が、該共重合体の重量に基づいて(i) 10~50重量%、(ii) 10~50重量%、及び(iii) 40~70重量%である。

(i) 成分が 10 重量% より少ないと、膜厚分布の均一性が十分でなく、逆に 50 重量% より多いと溶剤に対する溶解度が低すぎて好ましくない。

(ii) 成分は可溶化部分であり、10重量%以下では溶解性が不十分であり、逆に50重量%以上では(i)及び(iii)成分が減少する結果、効果が不十分となる。

(iii) 成分が 40 重量% より少ないとインキ受容性向上効果が少なく、逆に 70 重量% より多いと溶剤に対する溶解度が低すぎて好ましくない。

本発明に使用される共重合体の分子量は2,500～100,000、より好ましくは6,000～100,000である。分子量が2,500より小さいと効果が十分で

本発明に使用される共重合体を製造するのに適する他のフルオロ脂肪族基含有末端エチレン系不飽和単量体は、米国特許第2,592,069号、同第2,995,542号、同第3,078,245号、同第3,081,274号、同第3,291,843号及び同第3,325,163号の各明細書に記載されており、上記フルオロ脂肪族基含有末端エチレン系不飽和単量体を製造するのに適したエチレン系不飽和材料は米国特許第3,574,791号明細書に記載されている。

本発明に使用される共重合体を製造するのに適する10～22の炭素原子からなる炭化水素基含有アクリレート又は炭化水素基含有メタクリレートは、例えば10～22の炭素原子からなる脂肪族アルコールを公知の方法でアクリル酸、メタクリル酸、アクリルクロリド又は無水アクリル酸と反応させることによって製造できる。例えば、ステアリルアルコールを使用することによって、 $C_{10}H_{21}OCOCH=CH_2$ が得られる。

本発明に使用される共重合体は(i)フルオロ脂肪族基含有アクリレート又はメタクリレートと、

なく、100,000 より大きいと溶剤に対する溶解性が低下するので好ましくない。

本発明に使用される共重合体は、フルオロ脂肪族基含有モノマーとして、フルオロ脂肪族基含有アクリレートをフルオロ脂肪族基含有モノマー単位に対して50～100重量%使用し、かつポリ(オキシアルキレン)アクリレートモノマー単位を共重合体の全重量に対して10重量%以上使用して得られたものが好ましく、フルオロ脂肪族基含有アクリレートと、ポリ(オキシアルキレン)アクリレートと、炭化水素基含有アクリレートとの共重合体が特に好ましい。フルオロ脂肪族基含有メタクリレートがフルオロ脂肪族基含有モノマー単位に対して50重量%以上になると溶剤溶解性が低下する傾向となる。また、ポリ(オキシアルキレン)アクリレートモノマーが共重合体の全重量に対して10重量%未満の場合、塗膜にピンホールが発生しやすくなる。

本発明に使用されるブッソ系界面活性剤の好ましい使用範囲は、感光性組成物（溶媒を除いた塗

布成分)に対して0.01~5重量%の範囲であり、更に好ましい使用範囲は0.05~3重量%の範囲である。フッ素系界面活性剤の使用量が0.01重量%未満では効果が十分でなくなりやすく、一方、5重量%より多くなると、塗膜の乾燥が十分に行われなくなったり、感光材料としての性能(例えば、現像性)に悪影響を及ぼす傾向になる。

本発明のフッ素系界面活性剤が配合される感光性組成物は、露光の前後で現像液に対する溶解性又は膨潤性が変化するものならばいずれのものも使用できる。特に好ましいものはジアゾ化合物、例えば、ジアゾ樹脂とシェラックとから成る感光性組成物(特開昭47-24404号)、ポリ(ヒドロキシエチルメタクリレート)とジアゾ樹脂、ジアゾ樹脂と可溶性ポリアマイド樹脂(米国特許第3,751,257号)、アジド感光物とエポキシ樹脂(米国特許第2,852,379号)、アジド感光物、ジアゾ樹脂、ポリビニルシンナメートで代表されるような分子中に不飽和二重結合を有し、活性光線の照射により二重化反応を起して不溶化する感

光性樹脂、例えば英國特許第843,545号、同第966,297号、米国特許第2,725,372号の各明細書等に記載されているポリビニルシンナメートの誘導体、カナダ国特許第696,997号明細書に記載されているようなビスフェノールAとジバニラールシクロヘキサン、p-フェニレンジエトキシアクリレートと1,4-ジ-β-ヒドロキシエトキシシクロヘキサンとの縮合で得られた感光性ポリエステル、米国特許第3,462,267号に記載されているようなジアリルフタレートのプレポリマー等及び分子中に少なくとも2つの不飽和二重結合を有し、活性光線の照射により重合反応を引起するようなエチレン系不飽和化合物、例えば特公昭35-8495号に記載されているようなポリオールの不飽和エステル、例えばエチレンジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、エチレンジ(メタ)アクリレート、1,3-プロピレンジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロ

ー-ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、1,4-ベンゼンジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、1,3-プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,5-ベンゼンジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、分子量50~500のポリエチレングリコールのビスアクリレート及びメタクリレート、不飽和アミド特に、 α -メチレンカルボン酸のアミド及び特に α , ω -ジアミン及び酸素が中間に介在する ω -ジアミンのもの、例えばメチレンビス(メタ)アクリルアミド及びジエチレントリアミントリス(メタ)アクリルアミド、ジビニルサクシネート、ジビニルアジペート、ジビニルフタレート、ジビニルテレフタレート、ジビニルベンゼン-1,3-ジスルホネート等と適当なバインダー、例えばポリビニルアルコール又はセルロースの誘導体で側鎖にカルボキシ基を含有するような化合物、例えばポリビニル水素フタレート、カルボキシメチルセルロース、又はメチルメ

タクリレートとメタクリル酸の共重合体から成る感光性組成物等が、活性光線の作用により不溶性と成るネガティブワーキング型の感光性組成物として有用である。米国特許第3,635,709号、同第3,061,430号、同第3,061,120号に記載されているようなロージアゾオキサイド系の感光物、ジアゾ樹脂のリンタングステン酸塩(特公昭39-7663号)、ジアゾ樹脂の黄血塩(米国特許第3,113,023号)及びジアゾ樹脂とポリビニル水素フタレート(特願昭40-18812号)等から成る感光性組成物はポジティブワーキング型の感光物として有用である。また、米国特許第3,081,168号、同第3,486,903号、同第3,512,971号、同第3,615,629号などの各明細書に記されているような線状ポリアミド及び付加重合性不飽和結合を有する単量体を含む感光性組成物も有用である。

特に有用な感光性組成物としては、特開昭47-24404号公報に示されているジアゾ樹脂とシェラックからなる感光性組成物、特開昭50-118802号に示されているジアゾ樹脂とヒド

キシエチルメタクリレート共重合体からなる組成物、米國特許第3,635,709号明細書に示されているナフトキノンジアジドスルホン酸とビロガロールーアセトン樹脂のエステル化物及びノボラック樹脂よりなる組成物等が挙げられる。

本発明に使用される感光性組成物には、画像識別のための染料、例えばクリスタルバイオレット、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、フクシン、バラフクシン、ピクトリア・ブルーB H [保土谷化学工業製]、ピクトリア・ビュアーブルー・B O H [保土谷化学工業製]、オイルブルー#603 [オリエント化学工業製]、オイルピンク#312 [オリエント化学工業製]、オイルレッド5B [オリエント化学工業製]、オイルグリーン#502 [オリエント化学工業製]、などを全感光性組成物に対して0.3~1.5重量%程度添加しても良い。更に、これらの染料と相互作用をして色調を変えさせる光分解物を発生させる化合物、例えば特開昭50-36209号公報に記載のオーナトキノンジアジド-4-

スルホン酸ハロゲニド、特開昭53-36223号公報に記載のトリハロメチル-2-ビロンやトリハロメチルトリアジン、特開昭55-62444号公報に記載の種々のオーナトキノンジアジド化合物、特開昭55-77742号公報に記載の2-トリハロメチル-5-アリール-1,3,4-オキサジアゾール化合物などを添加することが出来る。これらの化合物は単独又は混合して使用することが出来、添加量は0.3~1.5重量%が好ましい。更に、充てん剤を添加することができる。充てん剤を加えることによって塗膜の物理的性質をより一層向上させることができるばかりでなく、感光層表面のマット化が可能となり、画像焼付け時の真空密着性がよくなり、いわゆる焼ボケを防止することができる。このような充てん剤としては、タルク粉末、ガラス粉末、粘土、デンブン、小麦粉、とうもろこし粉、テフロン粉末等がある。更に、その他種々の目的に応じて各種添加剤を加えることができる。

上記の感光性組成物は、一般に支持体上に塗設

されて、感光性平版印刷版等に使用される。

支持体としては、寸度的に安定な板状物が使用され、これまで印刷版の支持体として使用されたものが含まれる。かかる支持体としては、紙、プラスチックス(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど)がラミネートされた紙、例えばアルミニウム(アルミニウム合金も含む)、亜鉛、鉄、銅などのような金属の板、例えば二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酪酸酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタールなどのようなプラスチックスのフィルム、上記のような金属がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルムなどが含まれるが、特にアルミニウム板が好ましい。アルミニウム板には純アルミニウム及びアルミニウム合金板が含まれる。アルミニウム合金としては種々のものが使用でき、例えば珪素、銅、マンガン、マグ

ネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケルなどの金属とアルミニウムとの合金が用いられる。これらの組成物は、いくらかの鉄及びチタンに加えてその他無視し得る程度の量の不純物をも含むものである。

支持体は、必要に応じて表面処理される。例えば感光性平版印刷版の場合には、支持体の表面に、親水化処理が施される。かかる親水化処理には種々のものがある。例えばプラスチックの表面を有する支持体の場合には、化学的処理、放電処理、火炎処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理などの所謂表面処理方法(例えば、米國特許第2,764,520号、第3,497,407号、第3,145,242号、第3,376,208号、第3,072,483号、第3,475,193号、第3,360,443号、英國特許第798,365号明細書など)により処理したものと、一旦これらの表面処理をした後、該プラスチックに下塗層を塗設したものとがある。

塗布方法としても色々工夫が行なわれており、一層目はプラスチックによる接着し、かつ接着性

のよい疎水性の樹脂層を塗布し、二層目として親水性の樹脂層を塗布する重層法と、同一重合体中に疎水基と親水基を含有する樹脂の層を塗布する单層法とがある。

金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合には、砂目立て処理、珪酸ソーダ、フッ化ジルコニウム酸カリウム、磷酸塩等の水溶液への浸漬処理、あるいは陽極酸化処理などの表面処理がなされていることが好ましい。また、米国特許第2,714,066号明細書に記載されているように、砂目立てしたのち珪酸ナトリウム水溶液に浸漬処理したアルミニウム板、米国特許第3,181,461号明細書に記載されているようにアルミニウム板を陽極酸化処理を行った後にアルカリ金属硅酸塩の水溶液に浸漬処理したものも好適に使用される。上記陽極酸化処理は、例えば、磷酸、クロム酸、硫酸、硼酸等の無機酸、若しくは硫酸、スルファン酸等の有機酸又はこれらの塩の水溶液又は非水溶液の単独又は二種以上を組み合わせた電解液中でアルミニウム板を陽極として電流を流すこと

化学的方法としては、特開昭54-31187号公報に記載されているような鉛酸のアルミニウム塩の飽和水溶液に浸漬する方法が適しており、電気化学的方法としては塩酸、硝酸又はこれらの組合せのような酸性電解液中で交流電解する方法が好ましい。このような粗面化方法の内、特に特開昭55-137993号公報に記載されているような機械的粗面化と電気化学的粗面化を組合せた粗面化方法は、脂性画像の支持体への接着力が強いので好ましい。

上記の如き方法による砂目立ては、アルミニウム板の表面の中心線表面粗さ(Ha)が0.2~1.0μとなるような範囲で施されることが好ましい。

このようにして砂目立てされたアルミニウム板は必要に応じて水洗及び化学的にエッティングされる。

エッティング処理液は、通常アルミニウムを溶解する塩基又は酸の水溶液より選ばれる。この場合、エッティングされた表面に、エッティング液成分から誘導されるアルミニウムと異なる被膜が形成され

により実施される。

また、米国特許第3,658,662号明細書に記載されているようなシリケート電着も有効である。

これらの親水化処理は、支持体の表面を親水性とする為に施される以外に、その上に設けられる感光性組成物との有害な反応を防ぐ為や、感光層との密着性を向上させる為に施されるものである。

アルミニウム板を砂目立てするに先立って、必要に応じて表面の圧延油を除去すること及び清浄なアルミニウム面を露出させるためにその表面の前処理を施しても良い。前者のためには、トリクロレン等の溶剤、界面活性剤等が用いられている。又後者のためには水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ・エッティング剤を用いる方法が広く行われている。

砂目立て方法としては、機械的、化学的及び電気化学的な方法のいずれの方法も有効である。機械的方法としては、ボール研磨法、プラスト研磨法、軽石のような研磨剤の分散スラリーをナイロンブラシで擦り付けるブラシ研磨法などがあり、

ないものでなければならない。好ましいエッティング剤を例示すれば、塩基性物質としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、磷酸三ナトリウム、磷酸二ナトリウム、磷酸三カリウム、磷酸二カリウム等；酸性物質としては硫酸、過硫酸、磷酸、塩酸及びその塩等であるが、アルミニウムよりイオン化傾向の低い金属、例えば亜鉛、クロム、コバルト、ニッケル、銅等の塩はエッティング表面に不必要的被膜を形成するから好ましくない。

これ等のエッティング剤は、使用濃度、温度の設定において、使用するアルミニウムあるいは合金の溶解速度が浸漬時間1分あたり0.3~4.0グラム/m²になる様に行なわれるのが最も好ましいが、これを上回るあるいは下回るものであっても差支えない。

エッティングは上記エッティング液にアルミニウム板を浸漬したり、該アルミニウム板にエッティング液を塗布すること等により行われ、エッティング量が0.5~1.0g/m²の範囲となるように処理されることが好ましい。

上記エッティング剤としては、そのエッティング速度が早いという特長から塩基の水溶液を使用することが望ましい。この場合、スマットが生成するので、通常デスマットされる。デスマット処理に使用される酸は、硝酸、硫酸、磷酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸等が用いられる。

エッティング処理されたアルミニウム板は、必要により水洗及び陽極酸化される。陽極酸化は、この分野で従来より行なわれている方法で行なうことができる。具体的には、硫酸、磷酸、クロム酸、亜硫酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等あるいはそれらの二種類以上を組み合せた水溶液又は非水溶液中でアルミニウムに直流又は交流の電流を流すと、アルミニウム支持体表面に陽極酸化被膜を形成させることができる。

陽極酸化の処理条件は使用される電解液によって種々変化するので一概には決定され得ないが、一般的には電解液の濃度が1～80重量%、液温5～70℃、電流密度0.5～60アンペア/dm²、電圧1～100V、電解時間30秒～50分の範

囲が適当である。

これらの陽極酸化処理の内でも、特に英國特許第1,412,768号明細書に記載されている硫酸中で高電流密度で陽極酸化する方法及び米国特許第3,511,661号明細書に記載されている磷酸を電解浴として陽極酸化する方法が好ましい。

上記のように粗面化され、更に陽極酸化されたアルミニウム板は、必要に応じて親水化処理しても良く、その好ましい例としては米国特許第2,714,066号及び同第3,181,461号に開示されているようなアルカリ金属シリケート、例えば珪酸ナトリウム水溶液又は特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコニウム酸カリウム及び米国特許第4,153,461号明細書に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法がある。

本発明のフッ素系界面活性剤を含む感光性組成物は下記の有機溶剤の単独あるいは混合したものに溶解又は分散され、上記のごとき支持体に塗布され乾燥される。

使用される有機溶剤は沸点40℃～200℃、特に60℃～160℃の範囲のものが乾燥の際ににおける有利さから選択される。

例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、又はイソ-ブロビルアルコール、又はイソ-ブチルアルコール、ジアセトキシアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブロビルケトン、メチルブチルケトン、メチルアミルケトン、メチルヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、アセチルアセトン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、メトキシベンゼン等の炭化水素類、エチルアセテート、又はイソ-ブロビルアセテート、又はイソ-ブチルアセテート、エチルブチルアセテート、ヘキシルアセテート等の酢酸エステル類、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸エステル類、メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、モノクロルベンゼン等のハロゲン化物、イソブロビルエーテル、ブチルエーテル、ジオキサン、ジメチルジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、エチレングリコール、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、ジエチルセロソルブ、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール等の多価アルコールとその誘導体、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド等の特殊溶剤などが単独あるいは混合物として好適に使用される。そして、塗布液中の固体分の濃度は、

テル、ジオキサン、ジメチルジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、エチレングリコール、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、ジエチルセロソルブ、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール等の多価アルコールとその誘導体、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド等の特殊溶剤などが単独あるいは混合物として好適に使用される。そして、塗布液中の固体分の濃度は、

2~50重量%が適当である。

塗布方法としてはロールコーティング、ディップコーティング、エアナイフコーティング、グラビアコーティング、グラビアオフセットコーティング、ホッパーコーティング、ブレードコーティング、ワイヤドクターコーティング、スプレーコーティング等の方法が用いられ、特に10~100m²/gの塗布液量の範囲が好適である。

乾燥は加熱された空気によって行なわれる。加熱は30~200℃で、特に、40~140℃の範囲が好適である。乾燥温度は乾燥中一定に保たれる方法だけでなく段階的に上昇させる方法も実施し得る。

又、乾燥風は除湿することによって好結果が得られる場合もある。加熱された空気は塗布面に対し、0.1~3.0m/s、特に0.5~2.0m/sの割合で供給するのが好適である。

(発明の効果)

本発明により、乾燥工程において従来発生していた感光層の膜厚の不均一がなくなり、印刷版と

しての性能が均一化されるとともに、インキ受容性を向上することができる。

(実施例)

以下、本発明を実施例に基づいて、更に詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、実施例中の%は、重量%を示す。

実施例1及び比較例1~8

厚さ0.3mm、巾1,000mmの帯状アルミニウムを搬送し、まず80℃で保った第三磷酸ナトリウムの10%水溶液中を1分間通過させて脱脂を行なった。次にナイロンブラシと400メッシュのバニスー水懸濁液を用い、この表面を砂目立てし、よく水で洗滌した。この板を、45℃の2.5%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッティングを行ない、水洗後、更に20%硝酸に20秒間浸漬して水洗した。この時の砂目立て表面のエッティング量を約8g/m²であった。次に、この板を7%硫酸を電解液として電流密度15A/dm²で3g/m²の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗

乾燥し、以下の感光液塗布工程に導いた。

次の感光液を準備した。

感光液

ナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとビロガロール-アセテート樹脂とのエスチル化合物(注①)	0.90g
クレゾール-ホルムアルデヒド樹脂	2.00g
ナフトキノン-1,2-ジアジド-4-スルホニルクロライド	0.03g
オイルブルー#603 (オリエンント化学工業製)	0.05g
フッ素系界面活性剤(表1)	0.01g
メチルエチルケトン	10g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	8g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	15g

注①：米国特許第3,635,709号明細書中、実施例1に記載されているもの。

上記感光液を砂目立てされた帯状アルミニウム上に逆流的に30g/m²の割合で塗布した後、100℃の熱風の乾燥ゾーンを1分間通過させる

ことによって乾燥し、感光層を形成した。

このようにして、各種フッ素系界面活性剤を添加した感光層を設けた感光性平版印刷版(実施例1及び比較例1~7)、及びフッ素系界面活性剤を添加しなかった感光層を設けた感光性平版印刷版(比較例8)の性能を評価した結果を以下の表1に示す。

モノマー		感光性平版印刷版	実施例	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
モノマー比 (重量%)	N-ブチルペルフルオロオクタン スルホンアミドエチルアクリレート $C_6F_{13}SO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2OCOCH=CH_2$	2.5%	7%	5.5%	2.5%	4.0%	2.0%	1.5%	2.5%	添加なし	-
	ボリ(オキシアルキレン)アクリレート $HO(C_2H_4O)_n(C_2H_4O)_m(C_2H_4O)_pCOCH=CH_2$	2.0%	3.8%	5%	4.5%	6.0%	8.0%	5%	2.0%		
	ステアリルアクリレート $C_{18}H_{37}OCOCH=CH_2$	5.5%	5.5%	4.0%	3.0%	-	-	8.0%	5.5%		
	分子量	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000		2,000
	感光層の均一性	A	D (添加なしに近いレベル)	C (強いスジ状のムラ発生)	A	A	A	C (強いスジ状のムラ発生)	D (添加なしに近いレベル)		D
	インキ受容性	20枚	23枚	22枚	32枚	40枚	36枚	35枚	35枚		35枚

A……均一でムラなし
 B……僅かにうすいムラあり
 C……乾燥風等のムラあり
 D……乾燥風等の激しいムラあり

表1において、感光層の均一性は、乾燥風等による色ムラ並びに塗布時及び乾燥時に発生するスジムラ故障について目視判定を行なったものである。

表1から、本発明によるフッ素系界面活性剤を用いた実施例1は、感光層の膜厚の均一性が、添加しなかった比較例8と比べて格段に向上了していることがわかる。また、表1において、インキ受容性は、画像フィルムを通して露光後、富士写真フィルム製写真用現像液D P - 4 (1:8)で現像したところ、感度、オリジナルパターンの再現性の均一なすぐれたものであることがわかった。これを用いて印刷したところ、耐刷力、画像強度の均一なすぐれたものであることがわかった。

実施例1により得られた感光性平版印刷版をオリジナルフィルムと密着露光した後、富士写真フィルム製写真用現像液D P - 4 (1:8)で現像したところ、感度、オリジナルパターンの再現性の均一なすぐれたものであることがわかった。これを用いて印刷したところ、耐刷力、画像強度の均一なすぐれたものであることがわかった。

実施例2及び比較例9

実施例1において陽極酸化皮膜を設けた帯状アルミニウム支持体を70℃の珪酸ナトリウム2.5%水溶液中に30秒間通過させた後、水洗乾燥し、塗布工程に導いた。

次に、以下の組成の感光液を準備した。

また、本発明以外のフッ素系界面活性剤を用いた比較例1～7では感光層の均一性及び/又はインキ受容性が悪いことがわかる。

感光液

2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体	1.75 g
(特開昭50-118802号公報実施例1に記載のもの)	
p-ジアゾジフェニルアミンとホルムアルデヒドとの縮合物の2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルベンズルホン酸塩	0.2 g
オイルブルー#603 (オリエンタル化学工業製)	0.05 g
フッ素系界面活性剤 (実施例1と同じ)	0.015 g
メチルグリコール	2.8 g
メタノール	2.0 g

なお、比較例9では、フッ素系界面活性剤1を使用しなかった。

上記感光液を前記帶状アルミニウムに連続的に4.0 g/m²の割合で塗布した後、80°Cの熱風が供給されている乾燥ゾーンを1分間で、100°Cの熱風が供給されている乾燥ゾーンを1分間で通過させることによって乾燥させ、感光層を形成した。

フッ素系界面活性剤を添加しなかった比較例9

では、強いもやもやとしたムラが発生したが、実施例2では、均一な膜厚の感光層を得ることができた。

乾燥後シート状に切断された感光性平版印刷版はネガ型の印刷版として、感度、再現性にすぐれ、これから得られた印刷版は耐刷性、画像強度等の均一な、すぐれたものであった。

露光・現像後、富士写真フィルム製ガム(CU-2)を塗布して1週間後に印刷を行なったところ、比較例9ではインキが完全に付着するまでに45枚を要したのに対して、実施例2では26枚と、インキ受容性が良好であった。

実施例3～7

フッ素系界面活性剤としてそれぞれ以下の化合物を使用した他は、実施例1と同様にして感光性平版印刷版及び刷版を作成し、同様に評価したところ、実施例1と同様に良好な結果が得られた。

実施例3

C ₆ F ₅ SO ₂ N(C ₂ H ₅)CH ₂ CH ₂ OCOCH=CH ₂	(20%)
CH ₂ O(C ₂ H ₅ O) ₂ COCH=CH ₂	(20%)
C ₁₂ H ₂₅ OCOCH=CH ₂	(60%)
分子量 30.000	

実施例4

C ₆ F ₅ SO ₂ N(C ₂ H ₅)CH ₂ CH ₂ OCOCH=CH ₂	(15%)
HO(C ₂ H ₅ O) ₂ COCH=CH ₂	(20%)
CH ₂ O(C ₂ H ₅ O) ₂ COCH=CH ₂	(15%)
C ₁₂ H ₂₅ OCOCH=CH ₂	(50%)
分子量 50.000	

実施例6

C ₆ F ₅ CH ₂ CH ₂ OCOCH=CH ₂	(20%)
HO(C ₂ H ₅ O) ₂ COCH=CH ₂	(20%)
C ₆ H ₅ -OCOCH=CH ₂	(60%)
分子量 50.000	

実施例7

C ₆ F ₅ CH ₂ CH ₂ OCOCH=CH ₂	(25%)
CH ₂ O(C ₂ H ₅ O) ₂ COCH=CH ₂	(25%)
C ₁₂ H ₂₅ OCOCH=CH ₂	(50%)
分子量 20.000	

実施例5

C ₆ F ₅ CH ₂ CH ₂ OCOCH=CH ₂	(12.5%)
CH ₂ O(C ₂ H ₅ O) ₂ COCH=CH ₂	(32.5%)
C ₆ H ₅ OCOCH=CH ₂	(20%)
C ₁₂ H ₂₅ OCOCH=CH ₂	(25%)
C ₂₀ H ₄₁ OCOCH=CH ₂	(10%)
分子量 60.000	